

DERWENT-ACC-NO: 2002-092891

DERWENT-WEEK: 200213

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gas **hydrate** manufacturing apparatus for transportation and storage of liquefied natural gas comprises, gas composition- and pressure detectors based on which control unit controls flow of gas into containers

PRIORITY-DATA: 2000JP-0096708 (March 31, 2000)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|-----------------|------------------|----------|-------|-------------|
| JP 2001279279 A | October 10, 2001 | N/A | 011 | C10L 003/06 |

INT-CL (IPC): C07B061/00, C07B063/02, C07C005/00, C07C007/20, C07C009/04, C07C009/06, C07C009/08, C10L003/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001279279A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The apparatus comprises a reaction container where a hydrocarbon gas is hydrated, to a gas **hydrate**. A control valve is arranged in the pipeline that introduces gas into the container. The gas composition and pressure in the reaction container are detected by detectors. The control valve is operated based on the detection signal from the detectors, by a control unit.

DETAILED DESCRIPTION - The apparatus (3) comprises a reaction container (11) where a **hydrocarbon** gas is hydrated, to form a gas **hydrate**. A control valve (31) is arranged in the **pipeline** (21) that introduces the gas into the container. The gas composition in the reaction container is detected by a detector (41), and the pressure in the reaction container is detected by a pressure detector (42). The control valve is operated based on the detection signals from the detectors by a control unit (43) to change the inflow of gas into reaction container. An INDEPENDENT CLAIM is also included for the multi-stage gas **hydrate** manufacturing apparatus. The multi-stage apparatus comprises two reaction containers for gas hydration. Control valves are connected to gas introduction **pipelines** into each of the reaction containers. The second **pipeline** introduces gas from the first reaction container to the second. Gas composition and pressure in the first **reactor** are detected, and the first control valve is controlled by a control unit based on the two detectors, for inflow of gas into the first container. Gas composition and pressure in the second **reactor** are detected, and the second control valve is controlled by control unit based on the detection signals for inflow of gas from first reaction container into the second container.

USE - For forming gas **hydrate** for hydrocarbon gas such as liquefied natural gas containing multiple components such as methane, propane, into methane **hydrate**, propane **hydrate**, etc., for enabling efficient storage and transportation.

ADVANTAGE - The amount of gas introduced into the gas **hydrate** manufacturing apparatus is controlled efficiently and gas **hydrate** even for gases containing multiple components, is formed efficiently. Cost can be suppressed while

attaining stable operation. The multi-stage apparatus enables reaction under optimum hydration conditions of each component and stabilization of operation.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows schematic block diagram of gas hydrate manufacturing apparatus. (Drawing includes non-English language text).

Gas hydrate manufacturing apparatus 3

Reaction container 11

Heat exchangers (cooling units) 14,23

Gas introducing pipeline 21

Control valve 31

Gas detector 41

Pressure detector 42

Controller 43

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

NOVELTY - The apparatus comprises a reaction container where a hydrocarbon gas is hydrated, to a gas hydrate. A control valve is arranged in the pipeline that introduces gas into the container. The gas composition and pressure in the reaction container are detected by detectors. The control valve is operated based on the detection signal from the detectors, by a control unit.

Basic Abstract Text - ABTX (2):

DETAILED DESCRIPTION - The apparatus (3) comprises a reaction container (11) where a hydrocarbon gas is hydrated, to form a gas hydrate. A control valve (31) is arranged in the pipeline (21) that introduces the gas into the container. The gas composition in the reaction container is detected by a detector (41), and the pressure in the reaction container is detected by a pressure detector (42). The control valve is operated based on the detection signals from the detectors by a control unit (43) to change the inflow of gas into reaction container. An INDEPENDENT CLAIM is also included for the multi-stage gas hydrate manufacturing apparatus. The multi-stage apparatus comprises two reaction containers for gas hydration. Control valves are connected to gas introduction pipelines into each of the reaction containers. The second pipeline introduces gas from the first reaction container to the second. Gas composition and pressure in the first reactor are detected, and the first control valve is controlled by a control unit based on the two detectors, for inflow of gas into the first container. Gas composition and pressure in the second reactor are detected, and the second control valve is controlled by control unit based on the detection signals for inflow of gas from first reaction container into the second container.

Basic Abstract Text - ABTX (3):

USE - For forming gas hydrate for hydrocarbon gas such as liquefied natural gas containing multiple components such as methane, propane, into methane hydrate, propane hydrate, etc., for enabling efficient storage and transportation.

Basic Abstract Text - ABTX (4):

ADVANTAGE - The amount of gas introduced into the gas hydrate manufacturing apparatus is controlled efficiently and gas hydrate even for gases containing multiple components, is formed efficiently. Cost can be suppressed while attaining stable operation. The multi-stage apparatus enables reaction under optimum hydration conditions of each component and stabilization of operation.

Basic Abstract Text - ABTX (5):

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows schematic block diagram of gas hydrate manufacturing apparatus. (Drawing includes non-English language text).

Basic Abstract Text - ABTX (6):

Gas hydrate manufacturing apparatus 3

Title - TIX (1):

Gas hydrate manufacturing apparatus for transportation and storage of liquefied natural gas comprises, gas composition- and pressure detectors based on which control unit controls flow of gas into containers

Standard Title Terms - TTX (1):

GAS HYDRATE MANUFACTURE APPARATUS TRANSPORT STORAGE LIQUEFY NATURAL GAS COMPRISE GAS COMPOSITION PRESSURE DETECT BASED CONTROL UNIT CONTROL FLOW GAS CONTAINER

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-279279
(P2001-279279A)

(43)公開日 平成13年10月10日(2001.10.10)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | フォーマット(参考) |
|--------------------------|------|---------------|-------------|
| C 1 0 L 3/06 | | C 0 7 B 61/00 | C 4 H 0 0 6 |
| C 0 7 B 61/00 | | 63/02 | B |
| 63/02 | | C 0 7 C 5/00 | |
| C 0 7 C 5/00 | | 7/20 | |
| 7/20 | | 9/04 | |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-96708(P2000-96708)

(22)出願日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 渡部 正治

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂研究所内

(72)発明者 吉川 孝三

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂研究所内

(74)代理人 100112737

弁理士 藤田 考晴 (外3名)

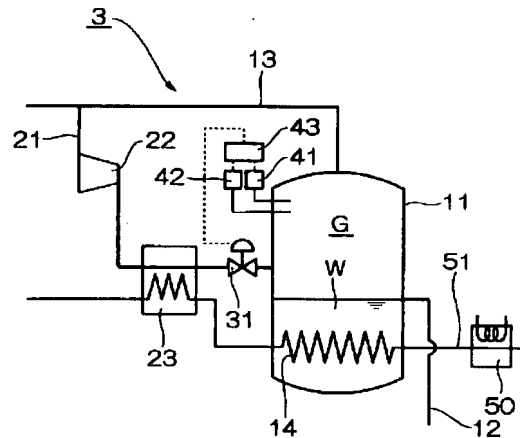
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスハイドレート製造装置及び多段ガスハイドレート製造装置

(57)【要約】

【課題】 複数成分のハイドレート形成物質を含むガスを効率よく水和させてガスハイドレートを生成し、運転の安定化を図るとともにコストを抑制した、ガスハイドレート製造装置及び多段ガスハイドレート製造装置を提供する。

【解決手段】 ガスハイドレート製造装置3が、ハイドレート形成物質を含むガスを水和させてガスハイドレートを生成する生成容器11と、ガスを生成容器11内に導入するガス導入管路21に配設された制御弁31と、生成容器11内のガス組成を検出し、その組成状態に基づく検出信号を出力するガス組成検出器41と、生成容器11内の圧力を検出し、その圧力状態に基づく検出信号を出力する圧力検出器42と、ガス組成検出器41及び圧力検出器42からの各検出信号に基づき制御弁31を制御し、ガスの生成容器11内への流入量を変化させる制御器43と、を備えるように構成した。



- 3: ガスハイドレート製造装置
- 11: 生成容器
- 14: 水相熱交換器 (冷却手段)
- 21: ガス導入管路 (管路)
- 23: ガス熱交換器 (冷却手段)
- 31: 制御弁
- 41: ガス組成検出器
- 42: 圧力検出器
- 43: 制御器

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハイドレート形成物質を含むガスを水和させてガスハイドレートを生成する生成容器と、前記ガスを前記生成容器内に導入する管路に配設された制御弁と、

前記生成容器内のガス組成を検出し、その組成状態に基づく検出信号を出力するガス組成検出器と、

前記生成容器内の圧力を検出し、その圧力状態に基づく検出信号を出力する圧力検出器と、

前記ガス組成検出器及び前記圧力検出器からの各検出信号に基づき前記制御弁を制御し、前記ガスの前記反応容器内への流入量を変化させる制御器と、

を備えていることを特徴とするガスハイドレート製造装置。

【請求項2】 前記生成容器内及び該生成容器内に導入されるガスを冷却するための冷却手段を備えていることを特徴とする請求項1に記載のガスハイドレート製造装置。

【請求項3】 前記生成容器内の温度を検出し、その温度状態に基づく検出信号を出力する温度検出器と、該温度検出器からの検出信号に基づき前記冷却手段の温度を変化させる温度制御器と、

を備えていることを特徴とする請求項2に記載のガスハイドレート製造装置。

【請求項4】 ハイドレート形成物質を含むガスを水和させてガスハイドレートを生成する第1及び第2の生成容器と、

前記ガスを前記第1の生成容器内に導入する第1の管路に配設された第1の制御弁と、

前記第1の反応容器内のガスを前記第2の生成容器内に導入する第2の管路に配設された第2の制御弁と、

前記第1の生成容器内のガス組成を検出し、その組成状態に基づく検出信号を出力する第1のガス組成検出器と、

前記第1の生成容器内の圧力を検出し、その圧力状態に基づく検出信号を出力する第1の圧力検出器と、

前記第1のガス組成検出器及び前記第1の圧力検出器からの各検出信号に基づき前記第1の制御弁を制御し、前記ガスの前記第1の反応容器内への流入量を変化させる第1の制御器と、

前記第2の生成容器内のガス組成を検出し、その組成状態に基づく検出信号を出力する第2のガス組成検出器と、

前記第2の生成容器内の圧力を検出し、その圧力状態に基づく検出信号を出力する第2の圧力検出器と、

前記第2のガス組成検出器及び前記第2の圧力検出器からの各検出信号に基づき前記第2の制御弁を制御し、前記第1の反応容器内のガスの前記第2の反応容器内への流入量を変化させる第2の制御器と、

を備えたことを特徴とする多段ガスハイドレート製造装

置。

【請求項5】 前記第1及び第2の生成容器内、及びこれら第1及び第2の生成容器内に導入されるガスを冷却するための冷却手段を備えていることを特徴とする請求項4に記載の多段ガスハイドレート製造装置。

【請求項6】 前記第1の生成容器内の温度を検出し、その温度状態に基づく検出信号を出力する第1の温度検出器と、

該第1の温度検出器からの検出信号に基づき前記冷却手段の温度を変化させる第1の温度制御器と、

前記第2の生成容器内の温度を検出し、その温度状態に基づく検出信号を出力する第2の温度検出器と、

該第2の温度検出器からの検出信号に基づき前記冷却手段の温度を変化させる第2の温度制御器と、

を備えていることを特徴とする請求項5に記載の多段ガスハイドレート製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハイドレート形成物質（例えばメタン）を含むガスを水和させてガスハイドレートを生成する、ガスハイドレート製造装置、及びこれを多段とした多段ガスハイドレート製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、メタン等の炭化水素を主成分とする天然ガスを貯蔵・輸送する方法としては、ガス田から天然ガスを採取した後液化温度まで冷却し、液化天然ガス（LNG）とした状態で貯蔵・輸送する方法が一般的である。しかし、例えばメタンの場合、液化させるには -162°C といった極低温条件が必要であり、こうした条件を維持しながら貯蔵・輸送を行うためには、専用の貯蔵装置や、LNG船等といった専用の輸送手段が必要となる。こうした装置等の製造及び維持・管理には非常に高いコストを要するため、上記方法に代わる低コストの貯蔵・輸送方法が、鋭意研究されてきた。こうした研究の結果、天然ガスを水和させて固体状態の水和物（ハイドレート）を生成し、この固体状態のまま貯蔵・輸送するとする方法が見出され、近年特に有望視されている。この方法では、LNGを取扱う場合のような極低温条件は必要とされず、また固体とするためその取扱いも比較的容易で、既存の冷凍装置あるいは既存のコンテナ船を若干改良したものを各々貯蔵装置あるいは輸送手段として利用可能とでき、大幅な低コスト化が図れるものとして期待が寄せられている。

【0003】この天然ガスの水和物（以下、「ガスハイドレート」と記す）とは、包接化合物（クラスレート化合物）の一種であって、図7（a）及び（b）に示すように、複数の水分子（ H_2O ）により形成された立体かご型の包接格子（クラスレート）の中に、天然ガスの各成分を構成するハイドレート形成物質、すなわちメタン

(CH₄)、エタン(C₂H₆)、プロパン(C₃H₈)等の分子が入り込み包接された結晶構造をなすものである。なお、図7(a)は、水分子Wが12面体を形成した場合を、図7(b)は、14面体を形成した場合を、各々示している。また、ハイドレート形成物質の一例として、メタン分子を符号Mとして示している。クラスレートに包接された天然ガス構成分子同士の分子間距離は、天然ガスが高压充填された場合のガスボンベ中における分子間距離よりも短くなる。これは、天然ガスが緊密充填された固体を生成し得ることを意味し、例えばメ

タンハイドレートが安定に存在し得る条件下、すなわち-30℃・大気圧下(約0.1MPa)においては、気体状態と比較して約1/170の体積とできるものである。このように、ガスハイドレートは、比較的容易に得られる温度・圧力条件下において製造可能で、かつ安定した保存が可能なものである。

【0004】上記方法においては、ガス田から受け入れられた後の天然ガスは、酸性ガス除去工程にて、二酸化炭素(CO₂)や硫化水素(H₂S)等の酸性ガスを除去された後、低温・高压状態とされ、ハイドレート生成工程にて水和され、ガスハイドレートとなる。このガスハイドレートは、続く脱水工程にて、混在している未反応の水が除去され、更に冷却工程及び減圧工程を経て、所定の温度・圧力に調整された状態でコンテナ等の容器に封入され、貯蔵装置内で貯蔵される。輸送時には、この容器のままコンテナ船等の輸送手段に積み込み、目的地まで輸送する。目的地での陸揚げ後、ガスハイドレートは、ハイドレート分解工程を経て天然ガスの状態に戻され、各供給地へと送られる。

【0005】ハイドレート生成工程において用いられるガスハイドレート製造装置としては、所定の温度・圧力に設定された耐圧容器内に水を一定量注入しておき、天然ガスを導入し攪拌することでメタン、エタン、プロパン等を水和させ、生成されたガスハイドレートを外部に抜き出すものが、一般に用いられている。このとき、反応容器内の温度・圧力は、天然ガス中の大部分を占めるメタンのハイドレート生成条件に設定されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、通常の天然ガス組成としては、メタンが主成分として85%以上を占めるが、その他にエタン、プロパン等の成分も、各々数%ずつ含まれている。こうした組成比は、採取したガス田によっても、また同一のガス田内の採取場所によっても異なるものであり、事前に予測することは非常に困難である。エタンハイドレートやプロパンハイドレートは、メタンハイドレートよりも低圧の条件下で生成されるものである。例えば、5℃の温度条件下では、エタンハイドレート或いはプロパンハイドレートは、1MPa程度の圧力条件下で生成し得るが、メタンハイドレートは、4MPa以上の圧力条件下でなくては生成し得な

い。そのため、ガスハイドレート製造装置をメタンのハイドレート生成条件に合わせたまま運転し続けた場合には、エタンハイドレートやプロパンハイドレートが先に生成してしまい、ガス組成が変動することで耐圧容器内の圧力は急激に変動し、安定した運転が行い得ないと言う欠点があった。また、こうした圧力変動による影響を少なくして連続運転を行うためには、耐圧容器内の圧力を非常に高く設定して各成分間の反応速度の差を小さくすることが考えられるが、こうすると、高価な高压仕様の耐圧容器が必要となり、ガスハイドレート製造装置のコストアップを招くこととなっていた。

【0007】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、複数成分のハイドレート形成物質を含むガスを効率よく水和させてガスハイドレートを生成し、運転の安定化を図るとともにコストを抑制した、ガスハイドレート製造装置及び多段ガスハイドレート製造装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、ガスハイドレート製造装置であって、ハイドレート形成物質を含むガスを水和させてガスハイドレートを生成する生成容器と、前記ガスを前記生成容器内に導入する管路に配設された制御弁と、前記生成容器内のガス組成を検出し、その組成状態に基づく検出信号を出力するガス組成検出器と、前記生成容器内の圧力を検出し、その圧力状態に基づく検出信号を出力する圧力検出器と、前記ガス組成検出器及び前記圧力検出器からの各検出信号に基づき前記制御弁を制御し、前記ガスの前記反応容器内への流入量を変化させる制御器と、を備えていることを特徴とする。

【0009】このような構成としたことで、生成容器内の圧力及びガス組成の双方を検出し、その状態に応じて、生成容器内へのガスの流入量を適正に制御することができる。そのため、複数成分のハイドレート形成物質を含むガスを水和させる場合でも、ガス組成の変動によって起こる生成容器内の急激な圧力変動を抑制することができ、適正なハイドレート生成条件を維持することができる。

【0010】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のガスハイドレート製造装置であって、前記生成容器内及び該生成容器内に導入されるガスを冷却するための冷却手段を備えていることを特徴とする。

【0011】このような構成としたことで、生成容器内を冷却することができるとともに、ガスを予め冷却した状態で生成容器内に導入することができるため、水和時の発熱による生成容器内の温度上昇を高効率で抑制することができる。

【0012】請求項3に記載の発明は、請求項2に記載のガスハイドレート製造装置であって、前記生成容器内の温度を検出し、その温度状態に基づく検出信号を出力

する温度検出器と、該温度検出器からの検出信号に基づき前記冷却手段の温度を変化させる温度制御器と、を備えていることを特徴とする。

【0013】このような構成としたことで、生成容器内の温度を検出し、その状態に応じて、生成容器内及び該生成容器内に導入されるガスを適正温度に制御することができる。そのため、複数成分のハイドレート形成物質を含むガスを水和させる場合でも、適正なハイドレート生成条件を維持することができる。

【0014】請求項4に記載の発明は、多段ガスハイドレート製造装置であって、ハイドレート形成物質を含むガスを水和させてガスハイドレートを生成する第1及び第2の生成容器と、前記ガスを前記第1の生成容器内に導入する第1の管路に配設された第1の制御弁と、前記第1の反応容器内のガスを前記第2の生成容器内に導入する第2の管路に配設された第2の制御弁と、前記第1の生成容器内のガス組成を検出し、その組成状態に基づく検出信号を出力する第1のガス組成検出器と、前記第1の生成容器内の圧力を検出し、その圧力状態に基づく検出信号を出力する第1の圧力検出器と、前記第1のガス組成検出器及び前記第1の圧力検出器からの各検出信号に基づき前記第1の制御弁を制御し、前記ガスの前記第1の反応容器内への流入量を変化させる第1の制御器と、前記第2の生成容器内のガス組成を検出し、その組成状態に基づく検出信号を出力する第2のガス組成検出器と、前記第2の生成容器内の圧力を検出し、その圧力状態に基づく検出信号を出力する第2の圧力検出器と、前記第2のガス組成検出器及び前記第2の圧力検出器からの各検出信号に基づき前記第2の制御弁を制御し、前記第1の反応容器内のガスの前記第2の反応容器内への流入量を変化させる第2の制御器と、を備えていることを特徴とする。また、請求項5に記載の発明は、請求項4に記載の多段ガスハイドレート製造装置であって、前記第1及び第2の生成容器内、又はこれら第1及び第2の生成容器内に導入されるガスを冷却するための冷却手段を備えていることを特徴とする。更に、請求項6に記載の発明は、請求項5に記載の多段ガスハイドレート製造装置であって、前記第1の生成容器内の温度を検出し、その温度状態に基づく検出信号を出力する第1の温度検出器と、該第1の温度検出器からの検出信号に基づき前記冷却手段の温度を変化させる第1の温度制御器と、前記第2の生成容器内の温度を検出し、その温度状態に基づく検出信号を出力する第2の温度検出器と、該第2の温度検出器からの検出信号に基づき前記冷却手段の温度を変化させる第2の温度制御器と、を備えていることを特徴とする。

【0015】このように、生成容器を複数個備えた多段ガスハイドレート製造装置としたので、複数のハイドレート形成物質を、各々のハイドレート生成条件に適した生成容器内で順次反応させていくことができ、生成容器

内の急激な圧力変動をより適正に抑制することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るガスハイドレート製造装置及び多段ガスハイドレート製造装置の実施の形態を、第1乃至第4の実施形態として、図面を用いて説明する。

【0017】[第1の実施形態] 本発明に係るガスハイドレート製造装置の一実施形態について、図1、図5及び図6を用いて説明する。始めに、このガスハイドレート製造装置を用いた、天然ガスを製品ハイドレートとするまでの一連の装置構成について、図5を用いて説明する。ガス田から受け入れられた天然ガスは、先ず天然ガス受入タンク1に受け入れられ、一旦貯蔵される。ここから、酸性ガス除去装置2に送られ、ガス中に存在する二酸化炭素(CO_2)や硫化水素(H_2S)等の酸性ガスを除去される。酸性ガスの除去は、これら酸性ガスを、石灰(CaO)等のアルカリ試薬と反応させることで行う。次に、ハイドレート製造装置3に導入され、常温・高圧のハイドレート生成条件となるように圧縮及び冷却され、水和されて、ガスハイドレートとなる。ここでいうハイドレート生成条件とは、メタンハイドレートが生成し得る条件下、すなわち2〜10℃程度の温度であって、圧力が4MPa以上となるような温度・圧力条件である。このガスハイドレートは、未反応の水が残存したスラリー状となっているので、遠心分離器4で余分な水分を除去した後、冷却装置5で冷却され、減圧装置6で減圧され、低温・状圧のハイドレート貯蔵条件とされる。このハイドレート貯蔵条件とは、-20〜-40℃程度の温度であって、圧力が大気圧(0.1MPa程度)となるような温度・圧力条件である。この状態で、製品ガスハイドレートとしてコンテナ等の容器に封入され、図示しない貯蔵装置内に送られ、そこで貯蔵される。

【0018】ガスハイドレート生成装置3は、図1に示すように、天然ガスを水和させてガスハイドレートを生成する生成容器11と、この生成容器11に天然ガスを導入するガス導入管路(管路)21と、ガス導入管路21に配設された制御弁31と、生成容器11に設けられたガス組成検出器41及び圧力検出器42と、制御弁31を制御する制御器43と、生成容器11内及び天然ガスを冷却するための冷媒を流す冷媒管路51と、を備えている。

【0019】生成容器11は、密閉された耐圧容器であり、所定量注入された水と天然ガスとを反応させ、すなわち水和させて、ガスハイドレートを生成するものである。注入された水は水相Wを形成しており、その上部側には天然ガスが充填された気相Gが形成されている。すなわち、水相Wと気相Gとの接触部分である気液界面において、天然ガス中の各成分であるメタン、エタン、ブ

ロパン等と水とが反応して、ガスハイドレートが生成されるようになっている。この気液界面の近傍には、生成されたガスハイドレートを生成容器11外部に抜き出すための、ハイドレート抜出管12が設けられている。また、生成容器11の頂部側には、気相Gにおけるガスを生成容器11外部に抜き出すための、ガス抜管13が設けられている。このガス抜管13の他端側はガス導入管路21に連結されており、抜き出されたガスは再び生成容器11内部に導入される。すなわち、天然ガス中の未反応成分を循環させることができるようになっている。10
なお、図示は省略するが、水相Wを攪拌して気液界面での水和を促進させる攪拌羽根、及び生成容器11内に水を注入する水注入管が設けられている。攪拌羽根で水相を攪拌することにより、気相中のガスを水相W中に分散させ、気液界面（気液接触面積）を増加させることで、ガスハイドレートを効率よく生成を行うことができるようになっている。また、ガスを水和することにより水相Wの量が減少しても、水注入管から適宜水を補充し、気液界面の高さを一定に維持することができるようになっている。

【0020】この生成容器11には、内部を、特に水相Wを冷却するための水相熱交換器（冷却手段）14が設けられている。この水相熱交換器14は、生成容器11内部を貫通するように設けられた冷媒管路51の一部分である。この冷媒管路51は、後述するガス熱交換器（冷却手段）23とも連結されており、冷却器50からの冷媒によって、生成容器11内部及び生成容器11に導入される天然ガスの双方を冷却できるようになっている。

【0021】ガス導入管路21の管路途中には、圧縮機22、ガス熱交換器23及び制御弁31が設けられている。圧縮機22は、ガス導入管路21を通過して流れてくる天然ガスを圧縮し、生成容器11へと送るものである。また、ガス熱交換器23は、圧縮機22で圧縮されて高温・高圧となった天然ガスを冷却するものである。更に、制御弁31は、制御器41によりその開度を制御され、天然ガスの反応容器11内への流入量を変化させるものである。

【0022】ガス組成検出器41は、生成容器11内のガス組成を検出し、その組成状態に基づく検出信号を制御器43へと出力するものである。また、圧力検出器42は、生成容器11内の圧力を検出し、その圧力状態に基づく検出信号を制御器43へと出力するものである。制御器43は、ガス組成検出器41及び圧力検出器42からの各検出信号に基づき制御弁31の適正な開度を演算して制御弁31を制御するものである。

【0023】このガスハイドレート製造装置3の運転について説明する。上述した通り、天然ガス中の主成分はメタンであるので、メタンハイドレートの生成条件に合わせた条件で運転を開始することが好ましい。例えば、

生成容器11内の温度及び圧力が、 10°C ・ 8MPa となるように運転する。制御弁31を開とし、圧縮機22を回転させて、ガス導入管路21から生成容器11内に天然ガスを送り込む。圧縮されて高温・高圧となった天然ガスは、ガス熱交換器23によって予冷され、適正温度となって生成容器11内に導入される。生成容器11内に導入された天然ガス中の各成分、すなわちメタン、エタンあるいはプロパン等は、水相Wとの気液界面において水和され、各々メタンハイドレート、エタンハイドレート、プロパンハイドレート等が生成されて、これらはハイドレート抜出管12から抜き出される。なお、水和時に発生する水和熱は、水相熱交換器14によって生成容器11内部から外部へと移動され、生成容器11内は冷却される。生成容器11内のガス組成はガス組成検出器41によって、また圧力は圧力検出器42によって各々検出されており、制御器43は、生成容器11内の圧力及びガス組成を総合的に判断して制御弁31の開度を制御し、生成容器11内へのガス導入量を適正化し、生成容器11内を最適なハイドレート生成条件となるようにする。

【0024】ここで、天然ガス中の各成分のハイドレート生成条件について説明する。図6には、メタン、エタン、プロパン及びi-ブタンといった各成分のハイドレート生成平衡線を示している。この図において、各々の生成平衡線よりも上側の斜線を付した領域は、ハイドレート生成領域（ハイドレート生成条件下）である。この図から明らかなように、温度条件が同じであれば、メタンハイドレートと比較してエタンハイドレート及びプロパンハイドレートの方が、より低圧で生成する。すなわち、生成容器11内のハイドレート生成条件をメタンハイドレートのそれに合わせた場合には、エタンハイドレート及びプロパンハイドレートが先に生成し、これらの生成がほぼ終了した時点でメタンハイドレートが生成することとなる。上述した通り、ガスハイドレートとなれば気体状態の約 $1/170$ にまで体積が減少するので、気相Gのエタン及びプロパンの分圧が一気に減少し、生成容器11内の圧力は減少する。このままの状態ではガスハイドレート製造装置3の運転を続けていけば、生成容器11内の圧力は、メタンハイドレート生成条件以下の圧力となってしまう。すなわち、気相Gのうちの殆どが、水和できないメタンで充填されることとなる。こうなると、制御弁31の開度を大きくしてガスの導入量を急激に多くし、生成容器11内の圧力を高めなければならない。このような運転を繰り返すと、生成容器11内の圧力や温度はたえず激しく変動し、一定の生成速度で安定してガスハイドレートを生成させることが非常に困難となる。

【0025】こうした事態を未然に防ぐように、制御器43は、生成容器11内のメタン濃度が高くなると判断した場合には、制御弁31の開度を大きくしてガス流入

量を多くし、生成容器11の内圧を高めて充填しているメタンを積極的に反応させるようにする。逆に、生成容器11内のメタン濃度が低くなると判断した場合には、制御弁31の開度を小さくしてガス流入量を少なくし、生成容器11の内圧を低くしてエタンあるいはプロパン等を積極的に反応させるようにする。

【0026】本実施形態に係るガスハイドレート製造装置3においては、ガス組成検出器41及び圧力検出器42によって生成容器11内の圧力及びガス組成の双方を検出し、その状態に応じて、生成容器11内への天然ガスの導入量を適正に制御するように構成している。そのため、天然ガス中のエタンやプロパンの組成比が高い場合や、途中で組成比が変動した場合でも、生成容器11内の急激な圧力変動を抑制することができ、適正なハイドレート生成条件を維持することができる。そのため、ガスハイドレート製造装置3の運転を安定化させることができるとともに、生成容器11内の圧力を過度に上げる必要がないため、ガスハイドレート製造装置のコストアップを抑制することができる。また、水相熱交換器14により、生成容器11内を冷却することができるとともに、ガス熱交換器23により、ガスを予め冷却した状態で生成容器11内に導入することができる。そのため、水和時の発熱による生成容器内の温度上昇を高効率で抑制することができる。更に、こうした冷却を同一の冷媒によって行うこととしているので、冷却手段の構成を簡易なものとでき、冷却に要するコストを抑制することができる。

【0027】[第2の実施形態] 本発明に係るガスハイドレート製造装置の他の実施形態について、図2を用いて説明する。本実施形態が第1の実施形態と異なる点は、生成容器内の温度を検出する温度検出器及び温度制御器を備えている点である。そのため、第1の実施形態における構成要素と同一の構成要素には、同一の符号を付して、その詳しい説明は省略する。

【0028】温度検出器61は、生成容器11内の温度を検出し、その温度状態に基づく検出信号を温度制御器62へと出力するものである。温度制御器62は、温度検出器61からの検出信号に基づき、冷却器50を制御して、生成容器11内の温度、及び生成容器11内に導入される天然ガスの温度を適正とするように、冷媒管路51への冷媒流量を変化させるものである。

【0029】本実施形態に係るガスハイドレート製造装置3においては、温度検出器61によって生成容器11内の温度を検出し、その状態に応じて冷媒流量を適正に制御して、生成容器11内及び生成容器11内に導入される天然ガスを適正温度に制御することができる。そのため、天然ガス中のエタンやプロパンの組成比が高い場合や、途中で組成比が変動した場合でも、生成容器11内の温度を常に最適に維持することができ、ガスハイドレート製造装置3の運転をより安定化させることができ

る。

【0030】[第3の実施形態] 本発明に係る多段ガスハイドレート製造装置の一実施形態について、第3の実施形態として、図3を用いて説明する。本実施形態に係る多段ガスハイドレート製造装置は、第1の実施形態におけるガスハイドレート製造装置を直列に連結し多段としている。そのため、第1の実施形態における構成要素と同一の構成要素には、同一の符号を付して、その詳しい説明は省略する。この多段ガスハイドレート生成装置3Aは、図3に示すように、低压側ガスハイドレート製造装置3aと、高压側ガスハイドレート製造装置3bから構成されている。低压側ガスハイドレート製造装置3aは、天然ガスを水とさせてガスハイドレートを生成する低压側生成容器(第1の生成容器)11aと、この低压側生成容器11aに天然ガスを導入する第1のガス導入管路(第1の管路)21aと、第1のガス導入管路21aに配設された第1の制御弁31aと、低压側生成容器11aに設けられた第1のガス組成検出器41a及び第1の圧力検出器42aと、第1の制御弁31aを制御する第1の制御器43aと、を備えている。また、高压側ガスハイドレート製造装置3bは、高压側生成容器(第2の生成容器)11bと、低压側生成容器11aから高压側生成容器11bにガスを導入する第2のガス導入管路(第2の管路)21bと、第2のガス導入管路21bに配設された第2の制御弁31bと、高压側生成容器11bに設けられた第2のガス組成検出器41b及び第2の圧力検出器42bと、第2の制御弁31bを制御する第2の制御器43bと、を備えている。

【0031】低压側生成容器11a、高压側生成容器11bには、生成されたガスハイドレートを外部に抜き出すための、ハイドレート抜出管12a、12bが各々設けられている。また、生成容器11bの頂部側には、気相Gにおけるガスを生成容器11b外部に抜き出すための、ガス抜管13bが設けられている。このガス抜管13bの他端側は第2のガス導入管路21bに連結されており、抜き出されたガスは再び生成容器11b内に導入され、未反応ガス成分を循環させることができるようになっている。

【0032】低压側生成容器11aには、水相熱交換器(冷却手段)14aが、高压側生成容器11bには、水相熱交換器(冷却手段)14bが、各々設けられている。これら水相熱交換器14a、14bは、低压側生成容器11a内部及び高压側生成容器11bを貫通するように設けられた冷媒管路51の一部分である。この冷媒管路51は、後述する低压側ガス熱交換器(冷却手段)23a、高压側ガス熱交換器(冷却手段)23bとも連結されており、冷却器50からの冷媒によって、低压側生成容器11a内に導入される天然ガス及び高压側生成容器11bに導入される未反応ガスも冷却できるようになっている。

【0033】第1のガス導入管路21aの管路途中には、低压側圧縮機22a、低压側ガス熱交換器23a及び第1の制御弁31aが設けられている。また、第2のガス導入管路21bの管路途中には、高压側圧縮機22b、高压側ガス熱交換器23b及び第2の制御弁31bが設けられている。高压側ガス熱交換器23bには、冷媒管路51から分岐した分岐管路51aと連結している。この分岐管路には分岐弁52が設けられており、高压側ガス熱交換器23bへの冷媒流量は可変となっている。

【0034】第1のガス組成検出器41aは、低压側生成容器11a内のガス組成を検出し、その組成状態に基づく検出信号を第1の制御器43aへと出力するものである。また、第1の圧力検出器42aは、低压側生成容器11a内の圧力を検出し、その圧力状態に基づく検出信号を第1の制御器43aへと出力するものである。第1の制御器43aは、第1のガス組成検出器41a及び第1の圧力検出器42aからの各検出信号に基づき、第1の制御弁31aの適正な開度を演算し、第1の制御弁31aを制御するものである。第2のガス組成検出器41bは、高压側生成容器11b内のガス組成を検出し、その組成状態に基づく検出信号を第2の制御器43bへと出力するものである。また、第2の圧力検出器42bは、高压側生成容器11b内の圧力を検出し、その圧力状態に基づく検出信号を第2の制御器43bへと出力するものである。第2の制御器43bは、第2のガス組成検出器41b及び第2の圧力検出器42bからの各検出信号に基づき、第2の制御弁31bの適正な開度を演算し、第2の制御弁31bを制御するものである。

【0035】この多段ガスハイドレート製造装置3Aの運転について説明する。低压側ガスハイドレート製造装置3aと高压側ガスハイドレート製造装置3bとを、互いに異なるハイドレート生成条件に合わせて運転を開始する。すなわち、低压側生成容器11a内では、例えばエタンハイドレート、プロパンハイドレート等を生成させ、高压側生成容器11b内では、例えばメタンハイドレートを生成させるように運転する。このための温度・圧力条件の一例としては、低压側生成容器11a内が2℃・2MPa、高压側生成容器11b内が0℃・4MPaである。

【0036】第1の制御弁31a及び第2の制御弁31bを各々開とし、低压側圧縮機22a及び高压側圧縮機22bを各々回転させて、第1のガス導入管路21aから低压側生成容器11a内に天然ガスを送り込む。圧縮されて高温・高压となった天然ガスは、低压側ガス熱交換器23aによって予冷され、適正温度となって低压側生成容器11a内に導入される。低压側生成容器11a内に導入された天然ガスのうち、エタンあるいはプロパン等の成分は水和され、各々エタンハイドレート、プロパンハイドレート等が生成されて、これらはハイドレ

ト拔出管12aから抜き出される。水和時に発生する水和熱は、水相熱交換器14aによって低压側生成容器11a内部から外部へと移動され、低压側生成容器11a内は冷却される。ここで、低压側生成容器11a内は、メタンハイドレートが生成し得る条件とはなっていないので、殆どのメタンは未反応ガスとして第2のガス導入管路21bに吸引され、高压側生成容器11bへと送られる。高压側圧縮機22bによって圧縮され高温・高压となった未反応ガスは、高压側ガス熱交換器23bによって予冷され、適正温度となって高压側生成容器11b内に導入される。高压側生成容器11b内は、メタンハイドレートが生成し得る条件となっているので、導入された未反応ガス中のメタンはここで水和され、メタンハイドレートが生成されて、ハイドレート拔出管12bから抜き出される。水和時に発生する水和熱は、水相熱交換器14bによって高压側生成容器11b内部から外部へと移動され、高压側生成容器11b内は冷却される。

【0037】低压側生成容器11a内のガス組成は第1のガス組成検出器41aによって、圧力は第1の圧力検出器42aによって各々検出されており、第1の制御器43aは、低压側生成容器11a内の圧力及びガス組成を総合的に判断して第1の制御弁31aの開度を制御し、低压側生成容器11a内への天然ガスの導入量を最適となるようにする。また、高压側生成容器11b内のガス組成は第2のガス組成検出器41bによって、圧力は第2の圧力検出器42bによって各々検出されており、第2の制御器43bは、高压側生成容器11b内の圧力及びガス組成を総合的に判断して第2の制御弁31bの開度を制御し、高压側生成容器11b内への未反応ガスの導入量を最適となるようにする。

【0038】本実施形態に係る多段ガスハイドレート製造装置3Aにおいては、生成容器として低压側生成容器11aと高压側生成容器11bとを備えるとともに、各生成容器内のガス組成及び圧力を検出してガスの導入量を制御するように構成している。そのため、天然ガス中のメタン、エタンあるいはプロパン等を、各々のハイドレート生成条件に適した条件で順次反応させていくことができる。そのため、生成容器内の圧力変動を更に適正に抑制することができ、運転を更に安定化させることができる。また、各生成容器を各々に適した仕様とできるので、ガスハイドレート製造装置のコストアップを抑制することができる。

【0039】〔第4の実施形態〕本発明に係る多段ガスハイドレート製造装置の他の実施形態について、第4の実施形態として、図4を用いて説明する。本実施形態が上記第3の実施形態と異なる点は、生成容器内の温度を検出する温度検出器及び温度制御器を備えている点である。そのため、第3の実施形態における構成要素と同一の構成要素には、同一の符号を付して、その詳しい説明は省略する。

【0040】第1の温度検出器61aは、低压側生成容器11a内の温度を検出し、その温度状態に基づく検出信号を第1の温度制御器62aへと出力するものである。第1の温度制御器62aは、第1の温度検出器61aからの検出信号に基づき、分岐管路51aに設けられた分岐制御弁52aを制御して、高压側生成容器11b内に導入される未反応ガスの温度を適正とするように、且つ水相熱交換器14aへ流れる冷媒の温度を適正とするように、高压側ガス熱交換器23bへの冷媒流量を変化させるものである。なお、分岐制御弁52aは、上記第3の実施形態における分岐弁52を自動制御可能としたものである。また、第2の温度検出器61bは、高压側生成容器11b内の温度を検出し、その温度状態に基づく検出信号を第2の温度制御器62bへと出力するものである。第2の温度制御器62bは、第2の温度検出器61bからの検出信号に基づき、冷却器50を制御して、冷媒管路51への冷媒流量を変化させるものである。

【0041】本実施形態に係る多段ガスハイドレート製造装置3Aにおいては、第1の温度検出器61aによって低压側生成容器11a内の温度を、第2の温度検出器61bによって高压側生成容器11b内の温度を各々検出し、これらの状態に応じて冷却器50又は分岐制御弁52aを制御して、水相熱交換器14a、14b、低压側ガス熱交換器23a及び高压側ガス熱交換器23bへの冷媒流量を適正に制御するように構成している。そのため、低压側生成容器11a内及び高压側生成容器11b内の温度を常に最適に維持することができ、更に適正なハイドレート生成条件を維持することができ、運転を更に一層安定化させることができる。

【0042】なお、上記各実施形態においては、何れも、生成容器内において水相を攪拌することにより気相中のガスを水相中に分散させ、気液界面（気液接触面積）を増加させることでガスハイドレートを効率よく生成を行うとする、いわゆる攪拌型の生成容器を構成しているが、これに限定されるものではない。例えば、水相の下側からガスをバブリングし、泡と水相との気液界面でも反応を起こさせる、いわゆるバブリング型生成容器や、生成容器の上部から気相に向けて水を噴射し、水滴と気相との気液界面で反応を起こさせる、いわゆるスプレー型生成容器等が用いられても、差し支えない。また、第3及び第4の実施形態においては、生成容器を2段、すなわち低压用と高压用としたが、3段以上設けた多段式としても良い。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るガスハイドレート製造装置においては、ガス組成及び圧力を検出してガス導入量を制御するようにしているので、複数成分のハイドレート形成物質を含むガスを効率よく水和させてガスハイドレートを生成し、運転の安定化を図

るとともにコストを抑制することができる。また、本発明に係る多段ガスハイドレート製造装置においては、上記特徴を有するガスハイドレート製造装置を直列に連結し多段としているので、各成分のハイドレート生成条件に適した条件で順次反応させていくことができ、更に運転の安定化が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るガスハイドレート製造装置の一実施形態を示す概略構成図である。

10 【図2】 本発明に係るガスハイドレート製造装置の他の実施形態を示す概略構成図である。

【図3】 本発明に係る多段ガスハイドレート製造装置の一実施形態を示す概略構成図である。

【図4】 本発明に係る多段ガスハイドレート製造装置の他の実施形態を示す概略構成図である。

【図5】 天然ガスを製品ガスハイドレートとするまでの一連の装置構成を示すブロック図である。

【図6】 ガスハイドレートの生成平衡線図である。

20 【図7】 ガスハイドレートの分子構造を示す図である。

【符号の説明】

3 ガスハイドレート製造装置

3A 多段ガスハイドレート製造装置

11 生成容器

11a 低压側生成容器（第1の生成容器）

11b 高压側生成容器（第2の生成容器）

14、14a、14b 水相熱交換器（冷却手段）

21 ガス導入管路（管路）

21a 第1のガス導入管路（第1の管路）

30 21b 第2のガス導入管路（第2の管路）

23 ガス熱交換器（冷却手段）

23a 低压側ガス熱交換器（冷却手段）

23b 高压側ガス熱交換器（冷却手段）

31 制御弁

31a 第1の制御弁

31b 第2の制御弁

41 ガス組成検出器

41a 第1のガス組成検出器

41b 第2のガス組成検出器

40 42 圧力検出器

42a 第1の圧力検出器

42b 第1の圧力検出器

43 制御器

43a 第1の制御器

43b 第2の制御器

61 温度検出器

61a 第1の温度検出器

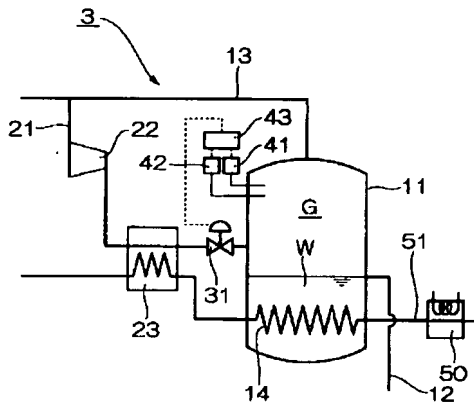
61b 第2の温度検出器

62 温度制御器

50 62a 第1の温度制御器

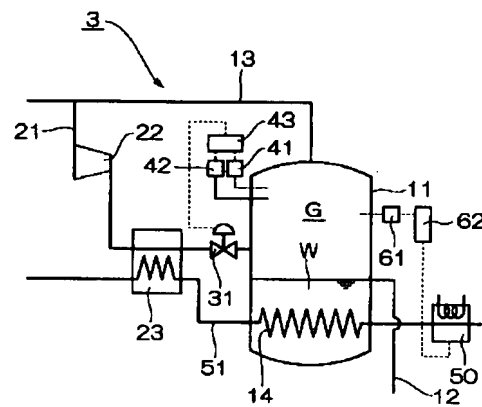
15
62b 第2の温度制御器

【図1】



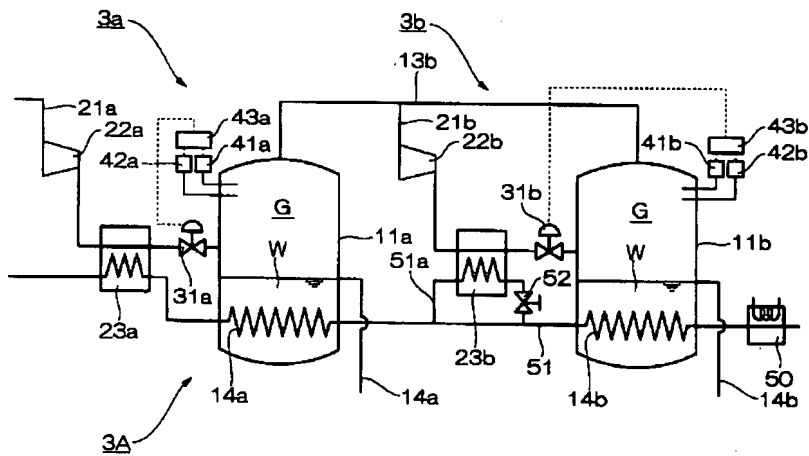
3: ガスハイドレート製造装置
11: 生成容器
14: 水相熱交換器 (冷却手段)
21: ガス導入管路 (管路)
23: ガス熱交換器 (冷却手段)
31: 制御弁
41: ガス組成検出器
42: 圧力検出器
43: 制御器

【図2】

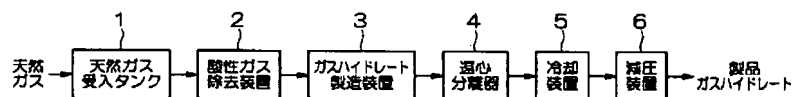


61: 温度検出器
62: 温度制御器

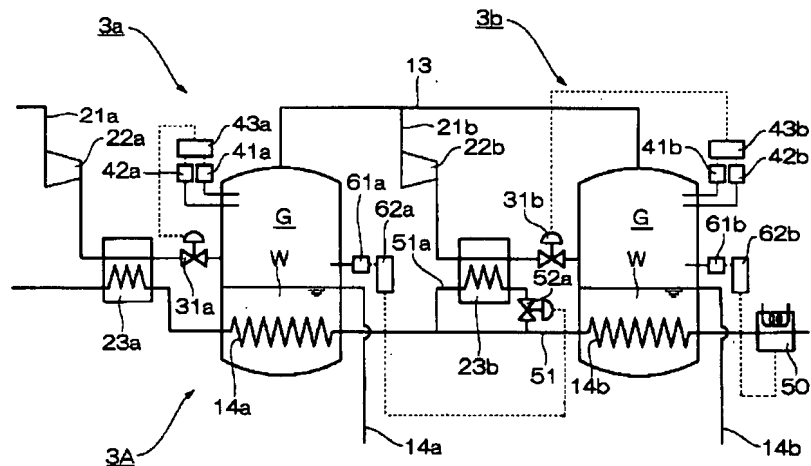
【図3】



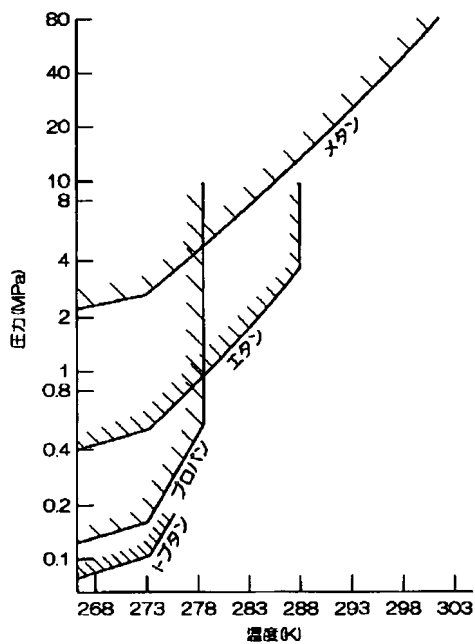
【図5】



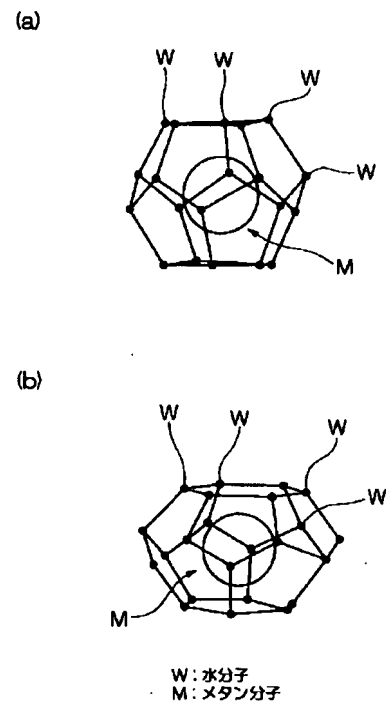
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C07C 9/04
9/06
9/08

識別記号

FI

C07C 9/06
9/08
C10L 3/00

テマコード(参考)

A

(72)発明者 江間 晴彦
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号
三菱重工業株式会社高砂研究所内
(72)発明者 近藤 雄一
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1
号 三菱重工業株式会社神戸造船所内
(72)発明者 藤田 尚義
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1
号 三菱重工業株式会社神戸造船所内

(72)発明者 木村 隆宏
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1
号 三菱重工業株式会社神戸造船所内
(72)発明者 遠藤 仁
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1
号 三菱重工業株式会社神戸造船所内
(72)発明者 北 吉博
兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号
三菱重工業株式会社高砂研究所内
Fターム(参考) 4H006 AA02 AC93 BC10 BC11